

502, 093

Rec'd PCT/PTO 12 JUL 2004

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/062164 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 13/00, D04H 1/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00519
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 22 日 (22.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-13982 2002 年 1 月 23 日 (23.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パラマウント硝子工業株式会社 (PARAMOUNT GLASS MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒963-8017 福島県郡山市長者 3 丁目 8 番 1 号 Fukushima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大滝 慶二
- (74) 代理人: 市川 理吉, 外 (ICHIKAWA, Rikichi et al.); 〒104-0031 東京都中央区京橋三丁目 1 番 2 号 片倉ビル 市川特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,

[続葉有]

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR PREPARING INORGANIC FIBER, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND FORMED PRODUCT FROM THE INORGANIC FIBER

(54) 発明の名称: 無機質繊維製造用硝子組成物、その製造方法及びその無機質繊維成型物

(57) Abstract: A glass composition for preparing an inorganic fiber, characterized in that it comprises 52 to 72 wt % of SiO₂, less than 3 wt % of Al₂O₃, 0 to 7 wt % of MgO, 7.5 to 9.5 wt % of CaO, 0 to 12 wt % of B₂O₃, 0 to 4 wt % of BaO, 0 to 3.5 wt % of SrO, 10 to 20.5 wt % of Na₂O, 0.5 to 4.0 wt % of K₂O, and 0 to 5 wt % of P₂O₅; and the glass composition produced from a raw material which comprises 0 to 50 wt % of a glass from a cathode ray tube or a liquid crystal device. The glass composition has improved bio-solubility (solubility into the physiological saline solution), and is suitable for preparing an inorganic fiber and a formed product from the fiber.

(57) 要約:

生物溶解性（生理食塩水への溶解度）を改良するとともに、無機質繊維及びその成型物を製造するのに適した硝子組成物を提供することを目的とする。無機質繊維製造用硝子組成物であって、SiO₂ 52～72重量%と、Al₂O₃ 3重量%未満と、MgO 0～7重量%と、CaO 7.5～9.5重量%と、B₂O₃ 0～12重量%と、BaO 0～4重量%と、SrO 0～3.5重量%と、Na₂O 10～20.5重量%と、K₂O 0.5～4.0重量%と、P₂O₅ 0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。該無機質繊維製造用硝子組成物の原材料には、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子が含まれる。



WO 03/062164 A1



PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

無機質繊維製造用硝子組成物、その製造方法及びその無機質繊維成型物

5 技 術 分 野

本発明は、無機質繊維製造用硝子組成物、並びに該硝子組成物により製造された無機質繊維成型物及びその製造方法に関する。

従 来 技 術

10 ガラス繊維、グラスウール、セラミックウール、ロックウール等の無機質繊維より作られた断熱材等の無機質繊維成型物は広く使用されている。

近年、粉塵化した繊維が人に吸入されて肺内に蓄積すると、各種呼吸器疾患を起こす可能性があることがわかった。セラミックウール、ロックウール、グラスウール等の無機質繊維が呼吸器系疾患を招く原因は複雑であり、肺に吸入された無機質繊維が短期間で体液に吸収されれば、早期に体外に排出され、呼吸器系
15 疾患の発病を抑制又は解消できる可能性がある。

従って、人の健康に対する影響を考えると、無機質繊維の体液中への溶解度を高めることにより、例えば無機質繊維の粉塵が肺中に吸収されても体液中へ溶解することで、有害作用を起こす前に体外排出されることが望ましい。具体的には、体液の代わりに生理学的塩類溶液（生理食塩水）等を用いて行われる溶解性試験
20 における溶解度が高いものが望まれる。

一方、ドイツ、EU等から危険物質規制の一部として溶解性試験に変えて無機質繊維の化学組成から計算式により発癌性指数として算出されるKI値（Krebserzeugender Index）と呼ばれる指標値を使用し、体液溶解度の判断基準として模索され採用されてきている。KI値とは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、硼素等の各酸化物の含有量（重量％）の総計から
25 アルミニウムの酸化物の含有量（重量％）の2倍を差し引いた値である。

このようにして得られたKI値が大きいと発癌性の恐れが無く、小さいと発癌性の恐れが高くなると評価され、更に詳細には、KI値が30未満だと、服用量少量でも発癌性有り、KI値が30～40だと、服用量多量の場合に発癌性有り、KI値

が40以上だと、服用量多量でも発癌性無しと判断されている。但し、このKI値は、化学組成から計算した一つの評価であって、KI値が小さくとも、生理食塩水への溶解度（生物溶解性）が高ければ体外排出され易く、人体へ悪影響を与えない。とは言っても、KI値は、発癌性を示す一つの評価として重要視されている。

また、グラスウール断熱材等の無機質繊維成型物を製造するための無機質繊維は、製造し易いことが望まれる。具体的には、製造される無機質繊維の性質、製造装置の耐久性等を考慮すると、硝子軟化点が低い方が好ましく、また、硝子粘性が低い方が好ましい。更には、設備上または操業の安定性等を考慮して液相温度が低いことが望まれる。加えて、無機質繊維自体の化学的耐久性も求められるが、この化学的耐久性と生物溶解性とは互いに相反する性質のものである。

更に、現在、大量のテレビ用ブラウン管硝子、コンピュータディスプレイ用ブラウン管又は液晶硝子廃棄物が出ており、これら廃棄物の処理が問題となるとともに、資源有効利用の観点からその再利用が望まれている。

また、上記無機質繊維及び成型物は大量に製造されることにより、その製造コストも安価であることが望まれる。

発 明 の 概 要

従って、本発明は生物溶解性が大きく人体に悪影響を及ぼさず、かつ無機質繊維及びその成型物の製造に適した硝子組成物を提供することを目的とする。換言すれば、本発明は、無機質繊維の化学的耐久性と生物溶解性という互いに相反する性質を考慮し、これら双方の性質を有する硝子組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、テレビ用ブラウン管硝子、コンピュータディスプレイ用ブラウン管又は液晶硝子廃棄物を利用して、人体に悪影響を及ぼさずかつ成型物製造に適した無機質繊維製造用の硝子組成物を、資源を有効に利用しつつ安価に提供することを目的とする。

本発明によれば、無機質繊維製造用硝子組成物であって、 SiO_2 52～72重量％と、 Al_2O_3 3重量％未満と、 MgO 0～7重量％と、 CaO 7.5～9.5重量％と、 B_2O_3 0～12重量％と、 BaO 0～4重量％と、 SrO 0～3.5重量％と、 Na_2O 10～20.5重量％と、 K_2O 0.5～4.0重量％と、 P_2O_5 0～5重量％とを含むことを

特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

B_2O_3 が必須、即ち、0.1～12重量%含まれていてもよい。

B_2O_3 、BaO及びSrOが必須、即ち、 B_2O_3 が0.1～12重量%、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれていてもよい。 P_2O_5 が必須、即ち、 P_2O_5 が0.1～5重量

5 %含まれることが望ましい。

B_2O_3 が必須、即ち、0.1～12重量%含まれ、かつ重量%で表した各成分の含有量で、

$$KI = (Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO + B_2O_3) - 2 \times Al_2O_3$$

で求められるKI値が40以上であってもよい。

10 B_2O_3 が含まれず、更に、BaO及びSrOが必須、即ち、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれていてもよい。

また、本発明によれば、前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含む無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。好ましくは、前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、

15 8～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含む。

更に、本発明によれば、上述の無機質繊維製造用硝子組成物を溶融炉により溶融し、繊維化装置において硝子繊維に細繊維化し、形状安定、負荷特性付与のため接着剤（バインダー）を硝子繊維に吹き付け、集綿装置、乾燥装置により所定密度、所定厚みに成型後、切断加工することにより、無機質繊維成型物とする、

20 無機質繊維成型物の製造方法が提供される。また、該方法により製造された無機質繊維成型物が提供される。

好ましい実施態様

本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 SiO_2 が52～72重量%と、 Al_2O_3 が3重量%未満と、MgOが0～7重量%と、CaOが7.5～9.5重量%と、 B_2O_3 が0

25 ～12重量%と、BaOが0～4重量%と、SrOが0～3.5重量%と、 Na_2O が10～20.5重量%と、 K_2O が0.5～4重量%と、 P_2O_5 0～5重量%とが含まれる。

B_2O_3 が0.1～12重量%含まれていてもよい。

B_2O_3 が0.1～12重量%、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれていてもよい。

B_2O_3 が0.1～12重量％含まれていてもよい（但し、KI値が40以上）。

B_2O_3 が含まれず、 BaO が0.1～4.0重量％、 SrO が0.1～3.5重量％含まれていてもよい。

< SiO_2 >

- 5 SiO_2 が52重量％未満だと、グラスウール製品とした時に化学的耐久性が必要以上に悪化してしまい、無機質繊維製造用の硝子組成物として不適切なためである。また、カレット原料においては SiO_2 の含有量が多く、カレット原料のみを用いた場合には一般的に言って SiO_2 は52重量％以上となる傾向にある。一方、 SiO_2 が75重量％を超えると、KI値が低く、また生理食塩水等への溶解度も低下してしま
- 10 う。加えて、 SiO_2 が75重量％を超えると、硝子の軟化点が上がって溶け難くなり、硝子粘度が上昇して、無機質繊維への製造が難しくなってしまう。

< Al_2O_3 >

- Al_2O_3 が3重量％以上だと、該硝子組成物より製造された無機質繊維の化学的耐久性が必要以上に大きくなってしまい、このため生理食塩水等への溶解度が著
- 15 しく低下してしまうためである。 Al_2O_3 は含まれていなくともよく、3重量％未満であれば含まれていても良い。

< CaO 及び MgO >

本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 CaO が7.5～9.5重量％、 MgO が0～7重量％含まれる。

- 20 CaO が7.5重量％未満だと、生理食塩水等への溶解度が低くなってしまい、また液相温度は低くなるが、硝子粘度が高くなってしまって、無機質繊維製造用に適さない。更に、 CaO 以外の原料の添加量が増加することとなり、コストアップに繋がってしまう。9.5重量％を超えると、液相温度が上昇してしまい、無機質繊維製造に適さなくなってしまう。
- 25 MgO は、硝子粘度及び液相温度の上昇を抑制するため、0.1重量％以上含まれるとこの作用、効果を生ずるが、硝子粘度の上昇の抑制は他成分の効果によっても得られるので、必ずしも含まれていなくとも良い。 MgO が7重量％を超えると、硝子粘度が著しく高くなってしまい、無機質繊維製造に適さない。

< BaO 及び SrO >

本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、BaOが0～4重量%、SrOが0～3.5重量%含まれる。代わりに、BaOが0.1～4.0重量%、SrOが0.1～3.5重量%含まれていてもよい。

5 BaOが含まれることにより、生物溶解性が高くなる。更に、BaO及びSrOが含まれることによって、硝子粘性の低減化及び硝子軟化点の低減化が図られ、無機質繊維の製造が容易となる。即ち、BaO及びSrOは、CaOの如く液相温度の上昇をもたらさず、またMgOの如く硝子粘度の上昇をもたらさず、無機質繊維の製造が容易となる。このような理由から、無機質繊維製造用硝子組成物には、BaO及びSrOが含まれることが好ましい。BaO及びSrOがそれぞれ0.1重量%以上含ま
10 れることにより、生物溶解性は高くなる。

但し、生物溶解性、硝子の粘性、軟化点、液相温度は、BaOの含有量のみによって決定されるものではなく、他成分の含有量等も関係するものであるから、必ず含有しなければならないというものではない。

BaOが4重量%を超えると、生理食塩水等への溶解性は高くなるものの、化学
15 的耐久性が悪化してしまい無機質繊維製造用には適さない。

SrOが3.5重量%を超えると、生理食塩水等への溶解性が低くなってしまう。

<Na₂O及びK₂O>

本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、Na₂Oが10～20.5重量%、K₂Oが0.5～4重量%含まれる。

20 Na₂Oが10重量%未満だと、生理食塩水等への溶解度が低くなってしまうからであり、また、他原料の添加量が増加することとなり、コストアップとなってしまう。Na₂Oが20.5重量%を超えると、生理食塩水等への溶解度は高くなるものの、化学的耐久性が悪化して無機質繊維には適さない。

K₂Oが0.5重量%未満だと、硝子粘性が上昇して硝子繊維化装置の操作性が悪くなり、4重量%を超えると、炉材への侵蝕が大きくなり、炉ライフが短くなって
25 しまって補修費がかさみ無機質繊維の製造コストダウンとはならない。

<P₂O₅>

P₂O₅は、硝子の耐熱性を向上させるため、0.1重量%以上含まれるとこの作用、効果を生ずるが、耐熱性の向上は他成分の効果によっても得られるので、必ずし

も含まれなくとも良い。 P_2O_5 が5重量%を超えると、生物溶解度を低下させてしまい、また、必要以上に硝子軟化点が上昇してしまうため、繊維化が困難となってしまう。

< B_2O_3 >

- 5 本発明に係る無機質繊維製造用硝子組成物には、 B_2O_3 が0～12重量%含まれる。好ましくは、無機質繊維製造用硝子組成物には、 B_2O_3 が0.1～12重量%含まれる。代わりに、無機質繊維製造用硝子組成物には、 B_2O_3 が含まれていなくともよい。

B_2O_3 は、生物溶解性を高める。従って、無機質繊維製造用硝子組成物には、 B_2O_3 が0.1重量%以上含まれることが好ましい。 B_2O_3 が0.1重量%以上含まれることにより、生物溶解性が高まる。

但し、生物溶解性は、 B_2O_3 の含有量のみによって決定されるものではなく、他成分の含有量等も関係するものであるから、必ず含有しなければならないというものではない。特に酸化ホウ素の原料となる硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$ は高価格であって、これを多く用いることは製造コストの高騰をもたらす。このため、本発明においては、生物溶解性を高め、かつ製造コストの低減化が図られている。

特に、 B_2O_3 が含まれず、 BaO が必須とした場合には、高価格な酸化ホウ素に代えて BaO を用いることによって、生物溶解性を高めることとなる。

B_2O_3 が12重量%を超えると、化学的耐久性が低下しかねず、また製造コストも上昇してしまう。

20 <その他>

本発明の無機質繊維製造用硝子組成物には、上記組成に加えて、更に酸化亜鉛、酸化リチウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、四酸化三鉄、酸化鉄、三酸化アンチモン、酸化鉛が含まれていてもよい。これら他成分は、無機質繊維製造用組成物より製造される無機質繊維及びその成型物の品質（復元率）を考慮したものである。

25 <生物溶解性及びKI値>

上述のような組成を有する硝子組成物は、生物溶解性を有する。ここに、生物溶解性とは、人間の体液へ溶解することを意味したものであって、無機質繊維の生理食塩水への溶解度を以て測定される。無機質繊維の生理食塩水への溶解度が

高ければ、人体の体液中へ溶解し易くなり、無機質繊維粉塵が肺中に吸収されたとしても、体液に溶解することによって、有害作用を起こす前に体外排出されることとなる。

- 5 KI値は、硝子の組成から算出した生物溶解性の基準の一つであるが、硝子は多種類の酸化物を含むものであって、各酸化物の相互作用も関係することとなるので、KI値と生理食塩水への溶解度とは必ずしも比例関係に無い。そこで、人体への有害性を防ぐために、本発明では主に無機質繊維の生理食塩水への溶解度を考慮することとする。

- 10 人体への有害性を考慮すると、生物溶解性は高ければ高い程好ましいものであるが、逆に生物溶解性が高いということは化学的安定性を欠くことを意味し、生物溶解性の高過ぎる硝子組成物より製造した無機質繊維及びその成型物は、耐久性を損ねることとならざるを得ない。

- 15 以上、人体への有害性及び無機質繊維及びその成型物の耐久性と言う相反する性質を考慮して本発明がなされた。生物溶解性、すなわち、生理食塩水への無機質繊維の溶解度は、ガラス組成によっても全く異なる値を示すので一概には言えないが、最低4.5重量%以上であることが必要である。 B_2O_3 を含まないガラス組成の場合には4.5重量%以上、更に好ましくは5.59重量%以上が好ましく、 B_2O_3 を含むガラス組成の場合、7重量%以上が好ましい。

<原料>

- 20 上述のような組成を有する硝子組成物の原料としては、オールカレット原料でもよく、カレット原料にバッチ原料（長石、ドロマイト、ソーダ灰、硼砂等）を配合してもよい。また、オールバッチ原料でも良い。

- 25 カレットとしては、板硝子カレットや瓶硝子カレットがあり、また食器や工芸用硝子カレットを混合してもよい。更に、ブラウン管硝子カレット及び／又は液晶硝子カレットを用いることが好ましい。ここに言うブラウン管硝子とは、テレビ受像器用に限られるものではなく、パソコンディスプレイ用ブラウン管硝子等であってもよい。また、ここに言う液晶硝子とは、テレビ受像器用に限られるものではなく、パソコンディスプレイ用液晶硝子等であってもよい。これらブラウン管硝子、液晶硝子には、酸化バリウム BaO 、酸化ストロンチウム SrO が含まれ

ており、これら成分が硝子軟化点の低下、硝子粘性の低下、液相温度の上昇防止を図ることとなる。

好ましくは、上述の硝子組成物の原料中には、ブラウン管硝子及び／又は液晶硝子カレットが0～50重量%含まれる。50重量%を超えると、これらカレットに含まれているSrOが多くなってしまい、硝子の化学的耐久性が増加し過ぎて、生物溶解性が小さくなってしまうからである。

更に好ましくは、上述の硝子組成物の原料中には、ブラウン管硝子及び／又は液晶硝子カレットが8～50重量%含まれる。8重量%未満だと、硝子組成物の原材料中に必要とされるBaO、SrOの量を十分に確保することができないことがある。但し、不十分であっても、バッチ原料にて必要量を確保することが可能であるが、製造コストの上昇をもたらす。

ブラウン管硝子及び／又は液晶硝子としては、主に平均粒度5～60mmのカレットを使用するが、本発明は、5mm未満又は60mmを超えるものを排除するものではない。

このようにブラウン管硝子及び／又は液晶硝子カレットを用いることによって、これら資源を有効に再利用できるとともに、本発明の硝子組成物、無機質繊維及びその成型物の製造コストを大幅に低減することが可能となる。

<硝子組成物の調合方法>

本発明による硝子組成物の調合方法としては、以下の方法を用いることができる。各原料（即ち、板硝子カレット、瓶硝子カレット、バッチ原料、必要ならばブラウン管硝子カレット及び／又は液晶硝子カレット）を、コンベアや空気輸送によって個別サイロ・貯蔵タンクに搬送、貯蔵しておく。各個別サイロ・貯蔵タンクに貯蔵された原料（カレット又はバッチ原料）を、計量器により規定量量りとり、空気輸送によって混合サイロに搬送する。混合サイロにおいてこれら原料を混合し、硝子組成物の調合が行われる。このようにして調合された硝子組成物を、硝子溶融炉手前に配置された炉投入用サイロに搬入する。

<無機質繊維の製造方法>

上記無機質繊維製造用硝子組成物を用いて、ガラス繊維、グラスウール、ロックウール等を製造することができ、特にグラスウールを製造する場合には、遠心

法、火炎法等公知の方法を用いることができる。

＜無機質繊維成型物の製造方法＞

更に、上記無機質繊維、特にグラスウールを用いて、断熱材、吸音材として利用される無機質繊維成型物、特にグラスウール成型物を製造することができる。

- 5 グラスウール成型物を製造するにあたっては、その形状を保持し、また負荷特性を与えるために、バインダー接着剤として、有機系バインダーのフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を主成分とする接着剤を用いることが好ましいが、その他の熱硬化性樹脂、エポキシ、メラミン等を使用することも可能である。また、無機系バインダーでも良い。
- 10 このバインダー接着剤は、付着率約5%で、細繊維化された溶融硝子に吹き付けられる。バインダー接着剤の吹き付け方法は、公知の方法を用いることができる。
- グラスウール成型物の密度は、断熱材、吸音材として利用される場合に求められる性質によることとなるが、通常、7～300 Kg/m³とする。
- また、グラスウール成型物の大きさとしては、通常、厚みは12～300mm、幅
- 15 260～1100mm、長さ605～22000mmとされるが、本発明は、これら数値に限定されるものではない。
- このようにして得られたグラスウール成型物の表面には、必要に応じて外被材を貼り付けることが可能である。外被材としては、ガラスクロス、塩化ビニル、有機不織布等公知のものをを用いることができ、外被材は、ホットメルト系接着剤、
- 20 有機溶剤等公知の方法により接着することが可能である。

実施例 1

板及び瓶カレット原料67.5重量%とテレビ用ブラウン管硝子カレット10重量%と液晶ガラスカレット10重量%とバッチ原料12.5重量%とを配合し、攪拌、混合、溶融し、表1の硝子組成物を得た。カレット平均粒度は、5～60mmであった。

- 25 冷却後の硝子組成物を180ミクロン以下の大きさに粉碎し、この粉碎硝子を1gとって三角フラスコに入れ、生理食塩水150mlを注ぎ、40±1℃の温水浴中にて50時間放置した。その後濾過をし、残留物を秤量し、減量分を算出して溶解度として求めた。結果を表1に示す。

上述のようにして得られた硝子組成物を溶融し、遠心法繊維化装置によって溶

融硝子を多数の孔から流出させ、細繊維化し、グラスウールを得た。この時のガラス熔融時の粘度、軟化点及び液相温度を表1に示す。粘度とは、ガラスが10000ポイズの粘度を呈する時の温度として示してある。

上述のようにして得られたグラスウールからグラスウール成型品及びグラスウール断熱材を得た。上述のようにして得られたグラスウールに、形状安定、負荷特性付与のために、フェノール系接着剤（バインダー）を付着率5%で付着させた。バインダー付着のグラスウールを集綿装置で集綿、乾燥させ、10kg/m³ × 50mm × 430mm × 1370mmに切断して、グラスウール成型品を得た。

このようにして得られたグラスウール成型品の上面に、外被材としてアルミ蒸着ポリエチレンフィルムをホットメルト系接着剤によって貼り、グラスウール断熱材を得た。

上述のようにして得られたグラスウール断熱材を、体積で87%に圧縮し、圧縮保持後1ヶ月及び3ヶ月を経過した後に、復元率を測定した。復元率は、圧縮状態から圧縮力を外し、4時間後のグラスウール断熱材の厚さを測定して求めた。

結果を表1に示す。

比較例 1

原料として、板及び瓶硝子カレット70重量%とバッチ原料30重量%とを用いて表1に示した組成を得た以外は、実施例1と同じ方法により、ガラス組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表1に示す。

実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1は、テレビ用ブラウン管硝子カレットと液晶硝子カレットとを配合したものであって、表1より明らかなように、酸化アルミニウムの含有量が少なく、ブラウン管硝子及び液晶硝子に含まれるBaO及びSrOが含まれることとなっている。

実施例1の硝子組成物の溶解度は、比較例1の硝子組成物の溶解度に対して約33%増となり、生物溶解性が非常に向上した。

また、粘度は40℃、軟化点は35℃と大幅に改良することができ、繊維化作業を容易にした。

実施例 2

原料として、板及び瓶硝子カレット62重量%とブラウン管硝子カレット21

重量%とバッチ原料 17 重量%とを用いて表 1 に示した組成を得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、硝子組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表 1 に示す。

実施例 2 の溶解度は、比較例 1 に対して大幅に改良された。

5 実施例 3

原料として、板及び瓶硝子カレット72.7重量%とブラウン管硝子カレット 10 重量%とバッチ原料17.3重量%とを用いて表 1 に示した組成を得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、硝子組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表 1 に示す。

10 実施例 3 の溶解度は、比較例 1 に対して改良された。

実施例 3 におけるグラスウール製造時、10000ポイズにおける温度は925℃であり、液相温度は915℃と低く、繊維化作業が容易となった。即ち、実施例3の硝子組成物が、無機質繊維製造に適していることがわかった。

更に、実施例 3 の硝子組成物より製造したグラスウール断熱材の復元率は、 1
15 ヶ月後120%、3ヶ月後116%となり、比較例 1 の1ヶ月後118%、3ヶ月後112%
に対して大幅に良くなっている。復元率は、梱包品を開梱したときに復元する製
品の厚さに大きな影響を及ぼし、また、開梱後の製品の触感、柔軟性（弾力）に
大きな影響を与えるものである。実施例 3 の硝子組成物により製造したグラスウ
ール断熱材の品質が大幅に改良されており、実施例 3 の硝子組成物は、無機質纖
20 維成型物に非常に適していることがわかった。

表 1

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3
原材料(重量%)				
板／瓶硝子カレット	67.5	70.0	62.0	72.7
ブラウン管硝子カレット	10.0	0	21.0	10.0
液晶硝子カレット	10.0	0	0	0
バッチ原料	12.5	30.0	17.0	17.3
ガラス組成 (重量%)				
SiO ₂	58.32	62.61	59.49	62.72
Al ₂ O ₃	2.68	4.03	2.08	2.69
CaO	8.01	7.33	8.80	7.79
MgO	3.35	2.67	1.95	1.13
Na ₂ O	17.41	14.77	15.28	14.64
K ₂ O	1.17	2.45	2.09	1.88
Fe ₂ O ₃	0.475	0.725	0.466	0.153
B ₂ O ₃	2.64	4.71	0.89	4.34
BaO	2.38	0	2.21	0.95
SrO	1.68	0	2.01	1.30
P ₂ O ₅	1.35	0	1.01	1.18
その他	0.535	0.705	0.724	1.227
KI値	29.60	23.87	28.35	25.35
溶解度(重量%)	7.591	5.717	6.676	6.450
粘度(℃)	885	925	905	925
軟化点(℃)	615	650	630	650
液相温度(℃)	915	915	910	915
製品復元率				
1ヶ月後	117%	118%	118%	120%
3ヶ月後	111%	112%	112%	116%

実施例 4

原料として、板及び瓶硝子カレット 90 重量%とブラウン管硝子カレット 10 重量%とを用いて表 2 に示した組成を得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、

硝子組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表 2 に示す。

尚、実施例 4 及び後述の比較例 2 の硝子組成物には、 B_2O_3 が含まれず、従ってそのKI値は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムの各酸化物の含有量（重量％）の総計からアルミニウムの酸化物の含有量（重量

5 ％）の 2 倍を差し引くことによって求められる。

比較例 2

この比較例 2 は、実施例 4 との比較において、 BaO 及び SrO が含まれた場合に生物溶解性が改良されることを示すためのものである。

原料として、板及び瓶硝子カレット 100 重量％を用いて表 2 に示した組成を

10 得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、硝子組成物、グラスウール、グラスウール断熱材を得た。結果を表 2 に示す。

15

20

25

表 2

	実施例 4	比較例 2
原材料(重量%) 板／瓶硝子カレット ブラウン管硝子カレット	90.0 10.0	100.0
ガラス組成(重量%)	70.23	70.28
SiO ₂	1.72	1.76
Al ₂ O ₃	8.38	8.84
CaO	2.75	2.92
MgO	13.52	13.98
Na ₂ O	1.21	0.68
K ₂ O	0.747	0.881
Fe ₂ O ₃	0.45	
BaO	0.46	
SrO	0.533	0.659
その他		
KI値	22.87	22.90
溶解度(重量%)	5.591	5.578
粘度(℃)	1034	1035
軟化点(℃)	725	725
液相温度(℃)	1010	1040
製品復元率		
1ヶ月後	118%	117%
3ヶ月後	116%	115%

実施例 4 及び比較例 2 は、共に B₂O₃ が含まれず、このため、生物溶解性は、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 に比較して低いものとなっている。しかしながら、実施例 4 と比較例 2 とを比較するに、生物溶解性が改良されていることが判る。これは、ブラウン管硝子中に含まれる酸化バリウムによるためと思われる。

更に重要なことには、比較例 2 に比較して実施例 4 の液相温度は30℃も低下しており、無機質繊維製造（繊維化）の作業性が非常に改良されたことがわかる。これは、ブラウン管硝子中の酸化バリウムによる影響と思われ、酸化バリウムの液相温度上昇防止効果によるものと思われる。

- 5 また、グラスウール製造時において、比較例 2 の粘度は1035℃において10000ポイズとなっているが、比較例 2 の液相温度はそれよりも高い1040℃であり、ガラスの液相温度が高く、繊維化作業が困難であった。これに対して、実施例 4 の粘度は、1034℃において10000ポイズと比較例 2 と同様であるが、液相温度が1010℃と低く、繊維化作業は容易となった。即ち、実施例 4 の硝子組成物は、比較例 2 の硝子組成物に比較して、無機質繊維製造に適していることがわかった。

10 実施例 4 の硝子組成物より製造したグラスウール断熱材の復元率は、比較例 2 のものよりも良く、品質が向上している。これは、ブラウン管硝子中に含まれる酸化ストロンチウムの影響によるものと思われ、酸化アルミニウムのような耐久性の向上も図れる。

- 15 また、実施例 4 の硝子組成物は、実施例 1～3 とは異なり、 B_2O_3 を全く含有していないが、復元率は他の実施例と略同じ数値で機械的耐久性は良好であり、無機質繊維成型物として好ましいものであることが確認された。

実施例 5～7

- 20 板硝子カレット及び瓶硝子カレット57.0重量％とブラウン管硝子カレット10.6重量％とバッチ原料32.4重量％とを（実施例 5）、板硝子カレット及び瓶硝子カレット56.0重量％と液晶硝子カレット12.0重量％とバッチ原料32.0重量％とを（実施例 6）、板硝子カレット及び瓶硝子カレット59重量％とバッチ原料41重量％（実施例 7）とを、それぞれ配合、攪拌、混合し、表 3 に示す組成を有する硝子組成物を得た以外は、実施例 1 と同じ方法により、グラスウール及びグラスウール成型品を得、各データを測定した。
- 25

表 3

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
原材料(重量%)			
板／瓶硝子カレット	57.0	56.0	59.0
ブラウン管硝子カレット	10.6		
液晶硝子カレット		12.0	
バッチ原料	32.4	32.0	41.0
ガラス組成(重量%)			
SiO ₂	52.35	53.49	56.00
	1.30	1.50	1.05
Al ₂ O ₃	8.80	9.10	9.00
CaO	2.07	3.40	2.06
MgO	18.80	19.20	19.34
Na ₂ O	1.45	0.51	0.70
K ₂ O	0.122	0.613	0.126
Fe ₂ O ₃	10.50	10.50	11.00
B ₂ O ₃	1.09	0.33	0
BaO	1.50	0.20	0
SrO	1.15	0	0
P ₂ O ₅	0.868	1.157	0.724
その他			
KI値	40.11	40.04	40.00
溶解度(重量%)	25.097	25.033	24.913
粘度(℃)	835	835	830
軟化点(℃)	565	565	560
液相温度(℃)	913	915	920
製品復元率			
1ヶ月後	116%	115%	115%
3ヶ月後	111%	111%	111%

実施例 5～7 の何れも、溶解度は非常に高いものであった。尚、溶解度が非常に高くなったことより、化学的耐久性が低くなるが、実施例 5 及び 6 においては、

SrOが含有されており、これが化学的耐久性の低下を抑制している。

尚、実施例5及び6は、ブラウン管硝子カレット又は液晶硝子カレットを含む原料を用いたのに対して、実施例7は、ブラウン管硝子カレット、液晶硝子カレットを含まない。実施例5～7は、溶解度のみならず、軟化点、液相温度、溶解度、製品復元率とも近似した値を示したが、上述のように、ブラウン管硝子又は液晶硝子カレットを用いたことより、実施例5、6の硝子組成物製造コストは、実施例7の硝子組成物製造コストの約3分の2となった。即ち、ブラウン管硝子カレット及び／又は液晶硝子カレットを用いることにより、大幅な製造コストダウンを図ることが可能であることが、これら実施例より明らかとなった。また、実施例5～7の溶解度は非常に高いものであるが、実施例1～4に比較して約200%ものコスト高となる。

本発明によれば、特定の成分含有量（SiO₂ 52～72重量%と、Al₂O₃ 3重量%未満と、MgO 0～7重量%と、CaO 7.5～9.5重量%と、B₂O₃ 0～12重量%と、BaO 0～4重量%と、SrO 0～3.5重量%と、Na₂O 10～20.5重量%と、K₂O 0.5～4.0重量%と、P₂O₅ 0～5重量%とを含む）としたので、生物溶解性が改良され、かつ化学的耐久性も確保され、また、硝子粘性、硝子軟化点、液相温度の低減化が図られ無機質繊維を製造し易くし、更には製造コストの低減化が図られた無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

上述の効果に加えて、生物溶解性を高めるB₂O₃の含有を必須とすれば、生物溶解性が高い無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

B₂O₃のみならずBaO、SrOをも必須とすれば、上述の発明の効果に加えて、液相温度、硝子軟化点、硝子粘度の低減化がもたらされ、無機質繊維を製造し易い無機質繊維製造用硝子組成物が提供されることとなる。また、BaOが必須とされているので、生物溶解性も高くなる。

P₂O₅を必須とすれば、上述の発明に加えて、硝子の耐熱性の向上を図ることができる。

B₂O₃を必須とし更にKI値が40以上を有することとすれば、極めて高い生物溶解性を有する無機質繊維製造用硝子組成物が提供される。

B₂O₃は含まれなくとも、BaO及びSrOを必須とすれば、液相温度、硝子軟化点、

硝子粘度の低減化がもたらされ、無機質繊維を製造し易い無機質繊維製造用硝子組成物が提供されることとなる。また、BaOが必須とされているので、生物溶解性も高くなる。

前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含むこととすれば、ブラウン管硝子カレット、液晶硝子カレットの資源の有効活用が図られるのに加えて、これらに含まれるBaO、SrOにより上述の硝子組成物を容易に得ることができる。

前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料として、ブラウン管硝子カレット、液晶硝子カレットを用いれば、製造コストの低減化が図られる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

- 1 無機質繊維製造用硝子組成物であって、 SiO_2 52～72重量%と、 Al_2O_3 3重量%未満と、 MgO 0～7重量%と、 CaO 7.5～9.5重量%と、 B_2O_3 0～12重量%と、 BaO 0～4重量%と、 SrO 0～3.5重量%と、 Na_2O 10～20.5重量%と、 K_2O 0.5～4.0重量%と、 P_2O_5 0～5重量%とを含むことを特徴とする、無機質繊維製造用硝子組成物。
- 2 B_2O_3 0.1～12重量%を含むことを特徴とする、請求の範囲1に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 10 3 BaO 0.1～4.0重量%と、 SrO 0.1～3.5重量%とを含むことを特徴とする、請求の範囲2に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 4 P_2O_5 0.1～5重量%を含むことを特徴とする、請求の範囲3に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 5 B_2O_3 0.1～12重量%を含み、重量%で表した各成分の含有量で、
$$\text{KI} = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{B}_2\text{O}_3) - 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$$
で求められるKI値が40以上であることを特徴とする、請求の範囲1に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 15 6 BaO 0.1～4重量%と、 SrO 0.1～3.5重量%とを含み、 B_2O_3 を含まないことを特徴とする、請求の範囲1に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 20 7 前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、0～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含むことを特徴とする、請求の範囲1～6のいずれか1項に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 8 前記無機質繊維製造用硝子組成物の原材料が、8～50重量%のブラウン管硝子及び／又は液晶硝子を含むことを特徴とする、請求の範囲7に記載の無機質繊維製造用硝子組成物。
- 25 9 請求の範囲1～8のいずれか1項に記載の無機質繊維製造用硝子組成物を溶融炉により溶融し、
繊維化装置において硝子繊維に細繊維化し、
形状安定、負荷特性付与のため接着剤（バインダー）を硝子繊維に吹き付け、

集綿装置、乾燥装置により所定密度、所定厚みに成型後、
切断加工することにより、無機質繊維成型物とする、
無機質繊維成型物の製造方法。

1 0 請求の範囲 9 の製造方法により製造された、無機質繊維成型物。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP03/00519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C03C13/00, D04H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C03C1/00-14/00, D04H1/00-18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 96/34836 A1 (OWENS CORNING), 07 November, 1996 (07.11.96), Claims & JP 10-507993 A Claims & US 5523265 A & EP 768988 B1	1-3, 5, 6, 9, 10 7, 8 4
X Y A	WO 95/32925 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN), 07 December, 1995 (07.12.95), Claims & JP 9-500085 A Claims & DE 4418727 A1 & DE 19503167 A1 & EP 711256 B1	1-5, 9, 10 7, 8 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2003 (01.05.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.
PCT/JP03/00519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 95/32927 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN), 07 December, 1995 (07.12.95), Claims & JP 9-500086 A Claims & DE 4418726 A1 & DE 4447576 A1 & DE 4447577 A1 & EP 738692 A2 & EP 711258 B1	1,2,5,9,10 7,8 3,4,6
X Y A	WO 95/32926 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN), 07 December, 1995 (07.12.95), Claims & JP 9-501141 A Claims & DE 4418728 A1 & DE 19503171 A1 & EP 711257 B1	1,2,4,9,10 7,8 3,5,6
X A	R.M. Potter, "Method for determination of in-vitro fiber dissolution rate by direct optical measurement of diameter decrease" In: Glastech.Ber.Glass Sci. Technol., 2000.02, Vol.73, No.2, pages 46 to 55, the whole document	1-3 4-10
X A	US 4312952 A (OY PARTEK AB), 26 January, 1982 (26.01.82), Claims & JP 56-14450 A Claims & US 4381347 A & EP 19600 A2	1,2 3-10
X A	US 4454238 A (T & N RESEARCH METEIRIALS LTD.), 12 June, 1984 (12.06.84), Claims & FR 2518081 A1 & GB 2111475 A & DE 3245813 A1	1 2-10
X A	EP 516354 A1 (PILKINGTON INSULATION LTD.), 02 December, 1992 (02.12.92), Claims & JP 5-170484 A Claims & GB 2256193 A	1 2-10
X A	US 4345037 A (PILKINGTON BROTHERS LTD.), 17 August, 1982 (17.08.82), Claims & JP 56-134534 A Claims & GB 2071081 A & DE 3107600 A1	1 2-10
Y A	JP 2001-348249 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims (Family: none).	7,8 1-6,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 61-48438 A (Asahi Fiber Glass Co., Ltd.), 10 March, 1986 (10.03.86), Claims (Family: none)	7, 8 1-6, 9, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C03C13/00, D04H1/42

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C03C1/00-14/00, D04H1/00-18/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	WO 96/34836 A1 (OWENS CORNING) 1996. 11. 07, CLAIMS & JP 10-507993 A、特許請求の範 囲 & US 5523265 A & EP 768988 B 1	1-3, 5, 6, 9, 10 7, 8 4
X Y A	WO 95/32925 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 1995. 12. 07, CLAIMS & JP 9-500085 A、特許請求 の範囲 & DE 4418727 A1 & DE 19503 167 A1 & EP 711256 B1	1-5, 9, 10 7, 8 6
X Y	WO 95/32927 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 1995. 12. 07, CLAIMS & JP 9-500086 A、特許請求	1, 2, 5, 9, 10 7, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
01. 05. 03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
塩見 篤史

4 T 9629

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	の範囲 & DE 4418726 A1 & DE 4447576 A1 & DE 4447577 A1 & EP 738692 A2 & EP 711258 B1	3, 4, 6
X	WO 95/32926 A1 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 1995.	1, 2, 4, 9, 10
Y	12. 07, CLAIMS & JP 9-501141 A、特許請求	7, 8
A	の範囲 & DE 4418728 A1 & DE 19503171 A1 & EP 711257 B1	3, 5, 6
X	R.M.Potter, 'Method for determination of in-vitro fiber dis	1-3
A	solution rate by direct optical measurement of diameter decr	4-10
	ease' In: Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., 2000. 0	
X	2, Vol.73, No.2, p.46-55, the whole document	
X	US 4312952 A (OY PARTEK AB) 1982. 01. 2	1, 2
A	6, CLAIMS & JP 56-14450 A、特許請求の範囲	3-10
	& US 4381347 A & EP 19600 A2	
X	US 4454238 A (T & N RESEARCH MATERIALS LTD.,) 1	1
A	984. 06. 12, CLAIMS & FR 2518081 A1	2-10
	& GB 2111475 A & DE 3245813 A1	
X	EP 516354 A1 (PILKINGTON INSULATION LIMITED) 19	1
A	92. 12. 02, CLAIMS & JP 5-170484 A、特	2-10
	許請求の範囲 & GB 2256193 A	
X	US 4345037 A (PILKINGTON BROTHERS LIMITED) 198	1
A	2. 08. 17, CLAIMS & JP 56-134534 A、特	2-10
	許請求の範囲 & GB 2071081 A & DE 310	
	7600 A1	
Y	JP 2001-348249 A (日本電気硝子株式会社) 20	7, 8
A	01. 12. 18、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6, 9, 10
Y	JP 61-48438 A (旭ファイバーグラス株式会社) 19	7, 8
A	86. 03. 10、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6, 9, 10